

Estimación de la conductividad térmica a partir de mediciones eléctricas usando la ley de Wiedemann-Franz para películas delgadas de tungsteno

Cetina-Quñones, A. J.*, Castro-Montalvo, C., Chi-Prudencio, O.A., Acosta, M.

*Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán
Av. Industrias no Contaminantes por Periférico Norte A.P. 150 Cordemex, Mérida, Yucatán, México*

Fecha de recepción: 04 de abril de 2019 - Fecha de aceptación: 07 de septiembre de 2019

Resumen

Usando RF sputtering se depositaron películas delgadas de tungsteno sobre sustratos de vidrio variando la presión de argón de 5 a 35 mTorr. Se determinaron experimentalmente en un sistema Hall las propiedades eléctricas de las muestras, encontrándose concentraciones de portadores del orden de 10^{22} huecos/cm³. Se midieron las conductividades eléctricas y se correlacionaron con los mecanismos de transporte del tungsteno erosionado en el gas de fondo. Utilizando estos valores se calcularon las conductividades térmicas por medio de la relación de Wiedemann-Franz. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango reportado por otros autores, sugiriendo que las películas delgadas de tungsteno crecidas a bajas presiones de argón pueden utilizarse como parte de multicapas absorbedoras en colectores solares.

Palabras clave:

Películas delgadas de tungsteno; RF magnetron sputtering; conductividad eléctrica; conductividad térmica; Ley de Wiedemann-Franz

Estimate of tungsten thin films thermal conductivity from electrical measurements using Wiedemann-Franz Law

Abstract

Tungsten thin films were grown on glass substrates by RF sputtering using argon pressures from 5 to 35 mTorr. The electrical properties for all samples were measured using a Hall system, the values obtained for carrier concentration are around 10^{22} holes/cm³. Changes in the electrical conductivity were correlated with the transport mechanism of the sputtered W in the background Ar gas. With the measured electrical conductivity was possible to calculate the thermal conductivity using the Wiedemann-Franz law. The calculated thermal conductivities were in a good agreement with previous experimental reports in the literature, suggesting that W thin films grown in low argon pressures have potential applications as metallic thin films in multilayers absorber of solar collectors.

*armando.cetina7@gmail.com

Keywords:

Tungsten thin films; RF magnetron sputtering; electrical conductivity; thermal conductivity; Wiedemann-Franz law

Introducción

Las películas delgadas de tungsteno (W) cuentan con las características necesarias para desempeñarse en el área de energía solar térmica como componente en multicapas absorbedoras. Entre las propiedades del tungsteno, destaca su alta temperatura de fusión (3,673 K) lo cual hace que sea un elemento químicamente estable y que pueda desempeñarse mecánicamente a altas temperaturas, además de contar con una absorbancia solar alta, buena conductividad térmica y baja emisión térmica (Vijaya, M, Krupashankara, Srinivas, & Kulkarni, 2018). Actualmente el tungsteno es utilizado en una gran cantidad de sectores como: aeroespacial, armamento de guerra, herramientas mecánicas y el sector salud.

La energía solar térmica convierte la radiación incidente proveniente del sol en calor, esto por medio de colectores solares, para posteriormente ser convertida en energía. La importancia de los materiales utilizados en la superficie de los colectores solares es vital para mejorar la eficiencia del sistema. Al estar captando la radiación solar las temperaturas de los colectores oscilan entre 573 y 773 K, por lo que es necesario utilizar materiales estables a altas temperaturas y que sean buenos conductores térmicos tales como el tungsteno, alúmina, titanio y silicio (Dan, Chattopadhyay, Barshilia, & Basu, 2016).

Dentro de los materiales utilizados en la superficie de los colectores solares se emplean recubrimientos en multicapas del tipo metal-aislante-metal (MAM). Las películas delgadas de W han sido ampliamente estudiadas para las multicapas MAM. Su principal función es maximizar la absorción de la radiación solar y

minimizar la reflectancia (Vijaya.G, 2016). Debido al alto punto de fusión que presenta el tungsteno las técnicas de crecimiento físicas en fase vapor que se pueden utilizar son limitadas, siendo el sputtering ideal para obtener recubrimientos homogéneos en grandes áreas, además de ser un método fácilmente escalable para uso industrial.

Nuestra investigación se centra en la obtención de la conductividad térmica de películas delgadas de W usando la relación de Wiedemann-Franz, a partir de la medición de las propiedades eléctricas. Esta es un herramienta útil para estimar las propiedades térmicas cuando no se cuenta con infraestructura experimental apropiada y sí con técnicas de caracterización eléctricas. Los resultados de los cálculos se comparan con valores experimentales de la literatura.

Experimental

Se crecieron películas delgadas de tungsteno metálico, sobre sustratos de vidrio Corning de 10 x 10 x 1.1 mm, utilizando un sistema de RF magnetron sputtering de la marca Intercovamex V2 que cuenta con un sistema de bombeo formado por una bomba mecánica y una turbomolecular alcanzando una presión base de 10^{-5} Torr. Se utilizó un blanco de W de pureza 99.95% y una atmósfera de argón (Ar) de pureza 99.999%. Todo el experimento se realizó a temperatura ambiente. Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza ultrasónico con agua destilada, acetona y alcohol previamente a la deposición. En todos los crecimientos se realizó un proceso de presputtering para la limpieza de la superficie del blanco con un tiempo de 2 min y una presión de Ar de 20 mTorr a una potencia de 50 W.

El parámetro que se varió durante el crecimiento fue la presión de Ar utilizando 5, 15, 25 y 35 mTorr. En este trabajo se emplea como nomenclatura para las muestras la letra M con el valor numérico de la presión de Ar, por ejemplo, M5 se refiere a la muestra crecida

a 5 mTorr de Ar. En la Tabla 1 se resumen los parámetros de crecimiento utilizados para cada muestra. Posteriormente, se determinaron las propiedades eléctricas por medio de un sistema Hall Ecopia HMS5000 a 300 K, con los datos obtenidos se calculó la conductividad térmica.

Tabla 1.- Parámetros utilizados en el desarrollo del experimento.

Parámetro	Valor
Presión Ar (mTorr)	5, 15, 25, 35
Tiempo de crecimiento (min)	10
Potencia de RF (W)	50
Distancia blanco-sustrato (cm)	5

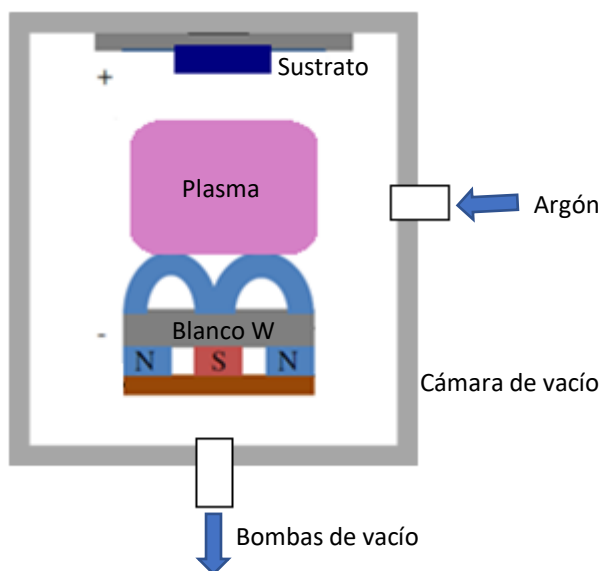


Figura 1.- Diagrama de la configuración del sistema experimental de RF magnetron sputtering.

Resultados

En la Tabla 2 se reportan las mediciones eléctricas realizadas a 300 K para las películas de W crecidas a diferentes presiones Ar. Es importante destacar que los portadores de carga intrínsecos para el W son huecos y se obtuvieron densidades volumétricas que están en el rango de 10^{21} a 10^{22} cm^{-3} , coincidiendo con reportes previos en la literatura (Hurd, 1972; Metz, Mahan, Malhotra, & Martin, 1984). Se observa un cambio en la conductividad eléctrica de 2 órdenes de magnitud de la muestra M5 respecto a las muestras M15, M25 y M35. Esta variación en las propiedades eléctricas está correlacionada con el mecanismo de transporte del W erosionado en el argón de fondo. Para bajas

presiones (5 mTorr) el transporte es balístico (Rosnagel, Yang, & Cuomo, 1991; Somekh, 2014) y las especies erosionadas de W no sufren colisiones con los átomos de argón de la cámara, por lo que llegan con mayor energía al sustrato formando una película de mayor calidad, esto representa una mejor calidad cristalina en la película, lo que se traduce en una mejor conductividad eléctrica. Por otra parte, para presiones altas, el W erosionado sufre colisiones con el Ar dentro de la cámara, por lo que las especies que llegan al sustrato tienen menor energía para la difusión superficial y por lo tanto cristalinamente las películas son de menor calidad, perjudicando al proceso de conducción eléctrica de los portadores de carga.

Tabla 2.- Propiedades eléctricas y conductividades térmicas para películas de W crecidas a diferentes presiones de argón.

Muestra	Conductividad eléctrica ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Conductividad térmica ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
M5	1.65×10^3	1.69×10^{22}	6.07×10^{-1}	1.21
M15	5.57×10^1	2.51×10^{22}	1.39×10^{-2}	4.08×10^{-2}
M25	2.97×10^1	6.38×10^{21}	2.91×10^{-2}	2.17×10^{-2}
M35	7.38×10^1	6.56×10^{21}	7.03×10^{-2}	5.40×10^{-2}

El valor obtenido de la conductividad eléctrica de la muestra M5 es de 1.65×10^3 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) y para las presiones mayores la conductividad eléctrica decreció hasta 10 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$). Para utilizar las películas delgadas de W como capa absorbidora la conductividad térmica debe ser alta lo que se correlaciona con una alta conductividad eléctrica. Nuestro mejor resultado (1.65×10^3 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)) está dentro del rango de los valores reportados para la conductividad eléctrica del tungsteno metálico, por ejemplo, Jin y colaboradores (Jin et al., 2018) reportan valores de 3.8 a 5.9×10^3 (Ω

cm^{-1}) para películas ultradelgadas de β -W crecidas por sputtering; por otra parte, Narasimhan y col. (Narasimham et al., 2014) presentan valores de conductividad eléctrica de 4.9 a 5.8×10^3 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) para películas delgadas de W en fase β crecidas con espesores de 5 a 20 nm. Finalmente, Hao y colaboradores (Hao, Chen, & Xiao, 2015) obtienen valores de 4.8 a 5.4×10^3 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) en películas delgadas de W crecidas con RF magnetron sputtering.

Por medio de la ley de Wiedemann-Franz (Wiedemann, 1853) es posible relacionar la

conductividad térmica (κ) y la conductividad eléctrica (σ) con la temperatura absoluta (T) y la constante de proporcionalidad (L) en los metales, la relación se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (1)$$

Donde $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$ (Wiedemann, 1853).

Empleando la Ec. (1) se calcularon las conductividades térmicas para las películas crecidas en este trabajo, estos valores se reportan en la Tabla 2. En la figura 2 se muestra una gráfica de la conductividad eléctrica medida y la conductividad térmica calculada, se observa una relación directamente proporcional, lo cual es correspondiente a la ley Wiedemann-Franz.

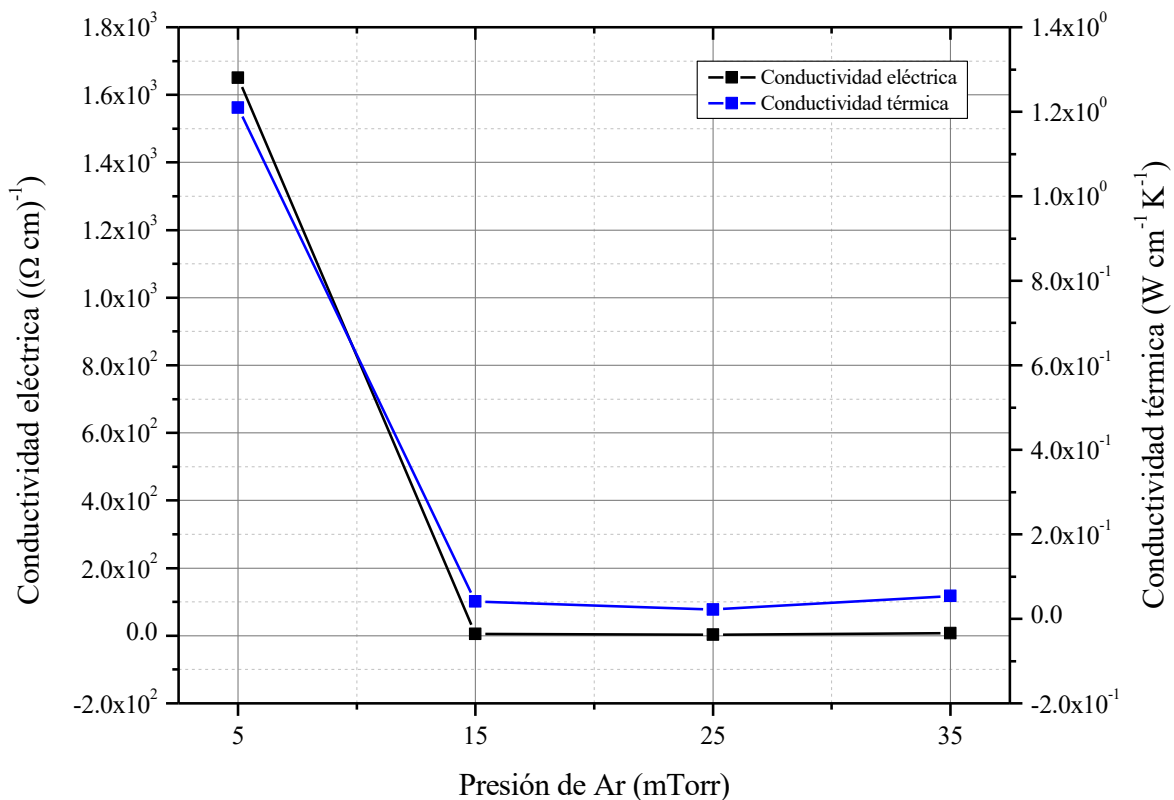


Figura 2.- Conductividades eléctricas medidas y conductividades térmicas calculadas para películas de tungsteno crecidas a diferentes presiones de Ar.

El mejor resultado fue de $1.21 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para la muestra crecida a una presión de argón de 5 mTorr. Este valor obtenido coincide con los valores experimentales reportados de conductividad térmica para películas delgadas de tungsteno (Richardson & Spicer, 2003;

Hostetler, Sm, & Norris, 1997; Bonello, Perrin, & Rossignol, 1998). En la Tabla 3 se presenta un resumen de la comparación del mejor resultado obtenido en este trabajo con los reportados en la literatura.

Tabla 3.- Comparación de los valores de conductividad térmica obtenidos en este trabajo con la literatura para películas delgadas de W.

Referencia	Conductividad térmica ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Trabajo presente	1.21
(Richardson & Spicer, 2003)	1.73
(Hostetler, Sm, & Norris, 1997)	0.522
(Bonello, Perrin, & Rossignol, 1998)	1.59

Conclusiones

En el presente trabajo se midieron las propiedades eléctricas y se calcularon las conductividades térmicas de películas delgadas de W crecidas mediante RF Sputtering a diferentes presiones de Ar. Para la conductividad eléctrica, se observa un cambio de 2 órdenes de magnitud de la muestra crecida a 5 mTorr de Ar respecto a las muestras crecidas a presiones mayores. Esta variación en las propiedades eléctricas está correlacionada con el mecanismo de transporte del W erosionado en el argón de fondo, teniendo un régimen balístico para bajas presiones sin pérdidas de energía y por consiguiente favoreciendo la cristalinidad de la película.

Para el cálculo de la conductividad térmica de cada muestra se empleó la ley de Wiedemann-Franz y se compararon los resultados obtenidos con valores experimentales reportados

previamente en la literatura. El mejor resultado para la conductividad térmica fue de $1.21 \text{ W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ correspondiente a la muestra crecida a una presión de Ar de 5mTorr. Este valor de conductividad térmica sugiere la potencial aplicación de esta película metálica en recubrimientos absorbentes en multicapa para colectores solares.

Agradecimientos

El presente trabajo se desarrolló como parte del proyecto realizado en la asignatura de Física de los materiales para las energías renovables del programa de Maestría en Ingeniería de la FIUADY. Los autores Castro-Montalvo C., Cetina-Quiñones A. J. y Chi-Prudencio O.A. agradecen el apoyo brindado por el programa de becas de posgrado de Conacyt. Así mismo, se agradece el financiamiento a través del proyecto CONACYT-SENER 254667.

Bibliografía

- Bonello, B., Perrin, B., & Rossignol, C. (1998). Photothermal properties of bulk and layered materials by the picosecond acoustics technique. *Journal of Applied Physics*, 83(May). <https://doi.org/10.1063/1.367064>
- Dan, A., Chattopadhyay, K., Barshilia, H. C., & Basu, B. (2016). Angular solar absorptance and thermal stability of W / WAIN / WAION / Al₂O₃-based solar selective absorber coating. *Applied Thermal Engineering*, 109, 997–1002. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.069>
- Hao, Q., Chen, W., & Xiao, G. (2015). Beta (β) tungsten thin films: Structure, electron transport, and giant spin Hall effect. *Applied Physics Letters*, 106(18), 182403.
- Hostetler, J. L., Sm, A. N., & Norris, P. M. (1997). *THIN-FILM THERMAL CONDUCTIVITY AND THICKNESS MEASUREMENTS USING PICOSECOND ULTRASONICS*.

- Hurd, C. (1972). *The Hall effect in metals and alloys*. Springer Science & Business Media.
- Jin, Y., Kang, S., Oh, Y., Won, G., Ho, I., Nam, H., & Keun, Y. (2018). Materials Characterization Microstructural evolution and electrical resistivity of nanocrystalline W thin films grown by sputtering. *Materials Characterization*, 145(July), 473–478. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.09.016>
- Metz, W. A., Mahan, J. E., Malhotra, V., & Martin, T. L. (1984). Electrical properties of selectively deposited tungsten thin films. *Applied Physics Letters*, 44(12), 1139–1141.
- Narasimham, A. J., Medikonda, M., Matsubayashi, A., Khare, P., Chong, H., Matyi, R. J., ... LaBella, V. P. (2014). Fabrication of 5-20 nm thick β -W films. *AIP Advances*, 4(11), 117139.
- Richardson, C. J. K., & Spicer, J. B. (2003). Characterization of heat-treated tungsten thin films using picosecond duration thermoelastic transients. *Optics and Lasers in Engineering*, 40, 379–391.
- Rossnagel, S. M., Yang, I., & Cuomo, J. J. (1991). Compositional changes during magnetron sputtering of alloys. *Thin Solid Films*, 199(1), 59–69.
- Somekh, R. E. (2014). The thermalization of energetic atoms during the sputtering process The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. *Vacuum Science & Technology*, 1285(1984). <https://doi.org/10.1116/1.572396>
- Vijaya, G., M, M. S., Krupashankara, M. S., Srinivas, M. R., & Kulkarni, R. S. (2018). ScienceDirect Development and Analysis of Tungsten Thin film Coating for Solar Absorption. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2555–2563. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.039>
- Wiedemann, R. F. G. (1853). Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen Der Physik*.